

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 07-122365

(43) Date of publication of application : 12.05.1995

-----  
(51) Int.Cl. H05B 33/10 H01L 33/00 H05B 33/14  
-----

(21) Application number : 05-266859

(71) Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22) Date of filing : 26.10.1993

(72) Inventor : TORIGOE KAORU  
-----

(54) THIN FILM EL ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF AND  
SPUTTERING TARGET USED THEREFOR

(57) Abstract:

PURPOSE: To achieve stable driving and long life span by using a chemically stable oxide for an emission layer and insulating layer.

CONSTITUTION: A solid solution of  $\text{SnO}_2$  and  $\text{In}_2\text{O}_3$  or a transparent conductive 'film of such as  $\text{ZnO:Al}$  is formed on a transparent substrate 1 so as to manufacture a transparent striped electrode 3 by photolithography and etching. An insulating layer 5 of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , etc., or of combination of these, is formed on the layer by electron beam deposition, etc. An insulating layer 9 similar to the layer 5 is formed thereon, and electrodes 11 of such as Al, Au are formed thereon crossing the electrode 3 perpendicularly, and EL emission is generated from an emission layer 7 by applying A.C. voltage between the respective electrodes. An organic metal compound forming an emission center is added to metal alkoxide, which is applied on the substrate so as to form a thin film emission layer after heating and crystallization. Each layer can be formed without using high vacuum state in each process, while stable driving, reduction in driving voltage, and longer life span of an element can be achieved by using chemically stable oxides for the layers 5, 7.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-122365

(43) 公開日 平成7年(1995)5月12日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/10				
H 0 1 L 33/00		A		
H 0 5 B 33/14				

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平5-266859
(22) 出願日	平成5年(1993)10月26日

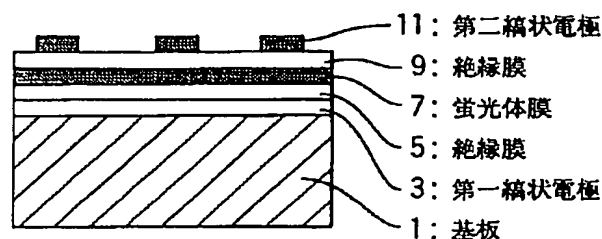
(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂三丁目3番5号
(72) 発明者	鳥越 薫 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
(74) 代理人	弁理士 中村 稔 (外6名)

(54) 【発明の名称】 薄膜EL素子及びその製造方法、並びにそのために使用するスパッタ用ターゲット

(57) 【要約】

【目的】 改良された発光層を有する高輝度の薄膜EL素子の提供等。

【構成】 基板上に、第1の電極層と、第1の絶縁層と発光層と、第2の絶縁層と第2の電極層とが、この順序で積層されて、第1と第2の電極層の間に電圧を印加することによってEL発光を行う薄膜EL素子であって、前述の発光層が、一種類以上の有機金属化合物を含むペースト組成物を印刷あるいは塗布する工程と、これを焼成、熱分解する工程と、によって作製される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に、第 1 の電極層と、第 1 の絶縁層と発光層と、第 2 の絶縁層と第 2 の電極層とが、この順序で積層されて、前記第 1 と第 2 の電極層の間に電圧を印加することによって EL 発光を行う薄膜 EL 素子の製造方法において、

前記発光層が、一種類以上の有機金属化合物を含むペースト組成物を印刷あるいは塗布し、これを焼成、熱分解させることにより作製されることを特徴とする薄膜 EL 素子の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の薄膜 EL 素子の製造方法において、前記発光層が酸化物である薄膜 EL 素子の製造方法。

【請求項 3】 請求項 2 記載の薄膜 EL 素子の製造方法において、前記酸化物である発光層がゾルゲル反応により生成される薄膜 EL 素子の製造方法。

【請求項 4】 請求項 2 記載の薄膜 EL 素子およびその製造方法において、更に、前記発光層が酸化物である  $Zn_2SiO_4:Mn$  であり、前記絶縁層が酸化物である  $SiO_2$  である薄膜 EL 素子およびその製造方法。

【請求項 5】 請求項 4 記載の薄膜 EL 素子において、前記  $Zn_2SiO_4:Mn$  に熱処理がほどこされた薄膜 EL 素子。

【請求項 6】 基板と、該基板の上に、第 1 の電極層と、第 1 の絶縁層と一種類以上の有機金属化合物を含むペースト組成物を印刷あるいは塗布し、これを焼成し、熱分解させてなる発光層と、第 2 の絶縁層と第 2 の電極層とを、この順序で積層して備えており、前記第 1 と第 2 の電極層の間に電圧を印加することによって EL 発光を行うことを特徴とする薄膜 EL 素子。

【請求項 7】 請求項 6 記載の薄膜 EL 素子において、赤色、緑色、青色用の発光層を同一の薄膜 EL 素子上に設けることによって多色表示を行う薄膜 EL 素子。

【請求項 8】 請求項 6 記載の薄膜 EL 素子において、白色の発光色を持つ薄膜 EL 素子に赤色、緑色、青色のカラーフィルムを設置することによって多色表示を行う薄膜 EL 素子。

【請求項 9】 基板と、該基板の上に、第 1 の電極層と、第 1 の絶縁層と発光層と、第 2 の絶縁層と第 2 の電極層とを、この順序で積層して備え、前記第 1 と第 2 の電極層の間に電圧を印加することによって EL 発光を行うような薄膜 EL 素子の前記発光層として使用されるスパッタ用ターゲットであって、該スパッタ用ターゲットが、一種類以上の有機金属化合物を含むペースト組成物を印刷あるいは塗布し、これを焼成、熱分解させてなることを特徴とするスパッタ用ターゲット。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、薄膜 EL 素子、およびその作製方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 薄膜 EL 素子は、全固体型の発光素子であり、軽量、薄型としてのフラットパネルディスプレイの特徴だけでなく、その優れた視認性と表示速度の高速性のために、パーソナルコンピュータやワークステーションのディスプレイとして利用されている。薄膜 EL 素子の代表的構成は、図 1 で示されるものであり二重絶縁層構造の薄膜 EL 素子と呼ばれている。まず、ガラスなどに代表される透明の基板 1 上に、 $SnO_2$  と  $In_2O_3$  の固溶体 (ITO) や  $ZnO:Al$  などの透明導電膜を積層し、フォトリソグラフィとエッチングにより透光性の網状電極 3 を作製する。この上層に  $SiO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $Si_3N_4$  あるいは、これらの組み合わせからなる絶縁層 5 が電子ビーム蒸着法、あるいはスパッタリング法などによって形成される。次に、 $ZnS$ 、 $CaS$ 、 $SrS$  などの硫化物を母体とし、これに発光中心として希土類元素、あるいは遷移元素を適量混合した発光層 7 が電子ビーム蒸着法、スパッタリング法あるいは、CVD 法 (化学気相成長法) により形成されている。さらに、この上には上記絶縁層と同様な絶縁層 9 が形成されており、その上に  $Al$ 、 $Au$ 、ITO などの電極 11 が上記電極 3 と直交するように形成される。両電極間に交流電圧を印加することにより発光層 7 から EL 発光が生じる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従来 EL 素子の発光層の材料としては  $ZnS$  に代表される硫化物蛍光体が用いられているが、硫化物は湿度、酸化などに対して安定性が低く、EL 素子そのものを外部より遮断するためのパッシベーションが必要となり、また、絶縁層として用いている酸化物により発光層が徐々に酸化され EL 素子の寿命を低下させることなどが懸念されている。これに対して、ブラウン管、プラズマディスプレイ、蛍光表示管、蛍光ランプなどでは酸化物蛍光体が実用化されている。酸化物蛍光体は、硫化物蛍光体と比べて化学的に安定であり、水分に対しても比較的耐性の高い物質が多く、数多くの蛍光体材料が知られている。酸化物蛍光体を薄膜 EL 素子の発光層に用いた先行特許としては、MIM (金属/酸化物/酸化物蛍光体/金属) の構成で発光層として酸化物蛍光体をスパッタリング法で作製し、赤色、緑色、青色の各色の発光を得たもの (特開昭 63-232295)、白色発光を示すブラウン管用蛍光体をエレクトロンビーム (EB) 蒸着法や高周波スパッタリング法により作製し、フィルターを付与することによりカラー化を狙ったもの (特開昭 64-67894)、 $Ta_2O_5$  を EB 蒸着により作製し、酸欠欠陥によるトラップからの発光を利用した青色発光を狙ったもの (特開平 1-213990)、アルカリ土類金属の酸化物に希土類元素を添加し、酸化物絶縁層との組み合わせによる低電圧駆動を狙ったもの (特開平 2-297894)、 $CaWO_4$  などの鎖イオンを発光層に用いたもの (特開平 3-280394)、等が知られている。

【0004】しかしながら、これらの酸化物を発光層とした薄膜EL素子は硫化物を発光層に用いたものに比べて低輝度のものが多く、かなり劣ったものであった。この原因として酸化物蛍光体は、化学的組成比が複雑な物質が多いことから、化学量論的組成比を満たした優れた結晶性の薄膜発光層を作製することが難しいためであると考えられる。また、EB蒸着やスパッタリングでは薄膜作製中にターゲット自身の劣化などによる組成変化やクラスター（粒塊）の飛散による欠陥の問題が知られており、さらに、真空系を使うために大がかりな装置を必要とし、また大面積のEL素子を作製するのが困難であるなどコスト、性能上の問題点があった。従来知られている交流駆動型の薄膜EL素子は、一般に駆動するための電圧が高く、高価な高耐圧のドライブICを必要とする。そのため駆動電圧の低減が要求されている。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記薄膜EL素子における問題点を解決するためになされたものであり、少なくとも発光層が、一種類以上の有機金属化合物からなるペースト組成物を印刷あるいは塗布し、これを焼成、熱分解させることにより作製した発光層であることを特徴とする薄膜EL素子およびその作製方法である。また、発光層を形成する材料として酸化物蛍光体を用いることで化学的に安定な材料系で、その作製過程においてはペーストを印刷あるいは塗布し、これを焼成、熱分解することにより薄膜蛍光体膜を作製するものであり、湿式法のため、化学量論的組成比を変化させることなく、しかも大面積に着膜することが可能である。さらに、薄膜EL素子に必要とされる電極、絶縁層、発光層を用いる材料を変更することにより同一の方法でこれら各層を作製することが可能であり、高性能化を果たすだけでなく大幅なコストダウンをはかることができる。これらの効果は、ゾルゲル法による酸化物においても達成することができ、本発明でも金属アルコキシドに発光センターとなる有機金属化合物を添加し、基板上に塗布し、これを加熱、結晶化することにより薄膜発光層を形成することにより達成できることを示している。また、同様に電極、絶縁層においてもゾルゲル法が適応できる。

【0006】さらに、本発明で用いる有機金属酸化物は、蒸留、昇華や再結晶などの通常の有機化合物の精製方法により高純度化することが可能であり、ペーストあるいはゾル溶液調製段階では化学量論的組成比を一定に制御することが可能であるため、これらを用いて基板上に作製した蛍光体膜は組成比が制御された蛍光体膜となり、従来から用いられている無機粉末、例えば炭酸塩、シュウ酸塩などを混合し、焼成、粉碎、加圧成形を経て作製されるスパッタリングターゲットに比べて、高純度で組成比を厳密に制御されたスパッタリングターゲットが容易に作製できる。よってこれを用いて作製した蛍光体膜は、従来のものに比べて組成比変化の少ない、高輝

度の蛍光体膜とすることができる。本発明で形成される薄膜EL素子は、発光層を構成する蛍光体材料を変更することにより赤色、緑色、青色の発光をさせることが可能であり、これらを積層化、あるいはドット状、ストライプ状に形成し、各々を単独で、あるいは複合して発光させることにより多色表示（フルカラー化）が可能ばかりでなく、単独で白色発光する発光層に赤色、緑色、青色のフィルターを設置することによっても多色表示が可能となる。

10 【0007】さらに、本発明において酸化物で構成される発光層、絶縁層の組み合わせを検討した結果、発光層を形成する酸化物が $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ であり、また絶縁層を形成する酸化物が $\text{SiO}_2$ である場合、従来に比べて著しく低電圧で駆動できるだけでなく、直流で駆動できることがわかった。また、発光層を形成する $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ を熱処理することにより発光輝度が大幅に向上することがわかった。本発明は、少なくとも1種類以上の有機金属化合物を含むペースト組成物を基板上に印刷あるいは塗布し、これを焼成、熱分解させることにより薄膜EL素子を作製するものであり、粉碎などの微粒化工程を含まず、しかも増粘剤、成膜調製剤などの添加剤を加えることにより多くの印刷、塗布法に適したペースト組成物とすることができ、ペースト化、印刷あるいは塗布、焼成の三工程のみで蛍光体膜が作製できる。しかも、ペースト化のための添加剤や焼成条件を最適化することにより膜厚や組成ばらつきの少ない緻密な発光層を作製できる。本発明で用いる発光層、絶縁層を形成する有機金属化合物としては、従来から知られている公知の化合物を任意に選ぶことができる。例えば、金属アルコキシド、オクチル酸塩、ナフテン酸塩、金属アセチルアセトナートなどから構成されるものであればよい。

30 【0008】発光層を構成するものとしては、Ca、W、Ba、Si、Zn、Cd、P、Sr、Mg、As、Ge、Y、V、Ga、Pb、Mn、Ti、Sn、Eu、Er、Sm、Tm、Tb、Dy、Al、Nd、Ce、Bi、Fe、S、Ag、Cu、F、Cl、Br、I、Hf、Tl、B、Na、Be、K、In、Pt、Ru、Ir、Pd、Rh、Co、Niなどを含むものである。絶縁層を構成するものとしては、Ca、W、Ba、Si、Sr、Mg、Y、V、Ga、Pb、La、Zr、Mn、Ti、Al、Ta、Biなどを含むものである。ペーストを構成する添加剤として、増粘剤としてはニトロセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース系、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリカーボネートなどの汎用ポリマー、レジン、アスファルトなどの天然高分子化合物が挙げられる。添加量としては～30wt%程度が好ましい。成膜調製剤としては、ステアリン酸、アラキジン酸、リノール酸、リノレン酸などの脂肪酸、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、などのフタル酸エステル、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジイソデシル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオ

クチルなどの脂肪族2塩基酸エステル、オレイン酸ジブチル、アセチルリシノール酸メチル、ステアリン酸ブチルなどの脂肪酸エステル、リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクロロエチルなどのリン酸エステルなどが挙げられる。添加量としては、～50wt%程度が好ましい。

【0009】ペーストのゲル化などを防止するため酢酸、トリフルオロ酢酸などの有機酸を添加してもよい。添加量としては～30wt%程度が好ましい。金属有機化合物などを溶解、あるいは希釈する有機溶媒としては、オクタン、デカン、トリデカンなどの脂肪族炭化水素、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、エタノール、ブタノール、 $\alpha$ -テルピネオール、エチレングリコールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ベンジルなどのエステル類などが利用できる。溶液の濃度としては、固形分比が5～50wt%の範囲が好ましい。基板としては、ソーダガラス、ホウケイ酸ガラス、無アルカリガラス、石英ガラス、PLZT、PZT、BaTiO<sub>3</sub>、MgO、Si、GaAs基板などの無機基板やポリイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリアミドなどの耐熱性樹脂基板などが利用できる。ペーストの塗布方法としては、例えばバーコート塗布、スピンコート塗布、スプレー塗布、ディップ塗布、ロール塗布、スクリーン印刷などの方法が挙げられる。これら塗布膜の焼成、熱分解方法としてはマッフル炉、ベルト炉、赤外炉などの電気炉中で、用いるペースト材料（有機金属化合物、添加剤、溶媒）の熱分解温度以上であれば良いが、熱分解を完全に行ない、焼成後の膜の酸化状態などを安定化させるためには350～1500℃の焼成温度で、30分～10時間程度焼成することが好ましい。焼成温度が低い場合は、熱分解が不十分となり結晶化が進まず発光効率が低下する場合があります。高過ぎる場合は基板との反応が進行し、組成比が変化してしまい発光効率が低下する場合があります。焼成時間としては、10時間以上行なってもかまわないが、特に10時間以上行なう必要はない。また、焼成雰囲気としては、大気、酸素などの酸化性雰囲気、窒素、アルゴンなどの不活性雰囲気、減圧下などが挙げられる。

【0010】焼成後の膜厚は、粘度、塗布あるいは印刷方法などにより異なるが、あまり厚過ぎると亀裂など欠陥が発生するため、一度の塗布、焼成では0.01～1 $\mu$ m程度の膜厚が好ましい。これ以上の膜厚が必要な場合には塗布、焼成を繰り返すことにより厚膜化することができる。焼成後、膜の結晶性向上や膜中の欠陥の低減をはかるために熱処理を行なうこともできる。熱処理温度としては400℃～1500℃程度で、熱処理時間としては30分～10時間程度が好ましい。

# 【0011】

【作用】本発明により作製した薄膜EL素子は、酸化物蛍光体材料を用いることにより化学的に安定な素子構成となり、パッシベーションなどの保護膜が不要なだけでなく、長寿命化が期待される。また印刷あるいは塗布した後、焼成あるいは乾燥、結晶化するだけの簡単なプロセスにより厳密に組成制御された発光層、絶縁層を容易に作製でき、膜厚や組成ばらつきが少なく、しかも高輝度のEL素子を少ない工程で効率良く作製できるだけでなく、製造工程および作製コストの大幅な削減が可能である。また、上記方法により作製した蛍光体膜自身を高純度のスパッタターゲットとすることができる。さらに、赤色、緑色、青色の各色の発光層を同一の薄膜EL素子上に配置することにより多色表示ができるだけでなく、白色発光素子に赤色、緑色、青色のフィルターを設置することによっても多色表示可能となる。

# 【0012】

【実施例】以下に種々の実施例をもってより詳細に説明する。

20 (実施例1) 下記組成でZn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mnの発光層を作製するためのペースト組成液を調製し、最後に0.5 $\mu$ mのテフロン(PTFE)製フィルターでろ過してペースト組成物とした。

2-エチルヘキサン酸Zn(Zn:15%)	1.66g
Siレジンート(NEケムキャット製:Si:9.6wt%)	0.59g
2-エチルヘキサン酸Mn(Mn:8%)	0.056g
PBMA*1)の10wt% $\alpha$ -テルピネオール溶液	1.60g
フタル酸ジオクチル	2.30g
リノール酸	2.30g
30 トリフルオロ酢酸	1.15g

\*1)ポリブチルメタクリレート

石英ガラスの上にITO(酸化インジウムと酸化錫の固溶体である透明電極)がストライプ状に配置されている基板にスパッタリング法によりTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>薄膜を0.1 $\mu$ m着膜し、絶縁層とした。次に、上記ペースト組成物をスピンコートし、大気中、800℃のマッフル炉中で1時間焼成し、その後900℃、3時間熱処理を行ない、膜厚0.5 $\mu$ mのZn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn発光層を作製した。さらに、この上層に上記と同様の絶縁層を形成した後、最後にITOと直交するようにマスクを用いてアルミニウム膜を0.5 $\mu$ m抵抗加熱法で着膜し、二重絶縁層構造を持つ薄膜EL素子を作製した。

【0013】この薄膜EL素子の交差する電極間に1KHz/100Vの矩形波を印加したところ525nmに最大発光輝度をもつ緑色EL発光を示した。

(実施例2) 下記組成でZn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn発光層を形成するためのゾル溶液を調製し、一晚攪拌を続け、最後に0.5 $\mu$ mのPTFE製フィルターでろ過し、ゾル溶液を得た。

ZnCl <sub>2</sub>	0.65g
50 テトラエトキシシラン	0.50g

7

8

MnCl<sub>2</sub> (4H<sub>2</sub>O) 0.023g \*【0014】この薄膜EL素子の交差する電極間に1KHz  
 エタノール 2.54g /150Vの短形波を印加したところ525nmに最大発光輝  
 H<sub>2</sub>O 0.27g 度をもつ緑色EL発光を示した。  
 HCl(濃塩酸) 0.13g (実施例3) 下記組成でY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Biの発光層を作製するた  
 上記ゾル溶液を用いた他は実施例1と同様の方法により めのペーストを調製し、最後に0.5μmのPTFE製フ  
 薄膜EL素子を作製した。 \* イルターでろ過し、ペースト組成物とした。

2-エチルヘキサン酸Yトルエン溶液 (Y:8%) 1.75g  
 Biレジネート (NEケムキャット製/Bi:21.8%) 0.028g

上記組成物中の低沸点溶媒を蒸発させるため乾燥器中で ※添加剤を添加しペースト組成物とした。  
 約63%まで濃縮した。この溶液に下記組成のペースト※10

PBMAの10wt%のα-テルピネオール溶液 0.48g  
 フタル酸ジブチル 1.13g  
 リノール酸 1.13g  
 α-テルピネオール 1.13g

次に、2-エチルヘキサン酸In0.50gと2-エチルヘキ  
 サン酸Sn0.046gにn-ドデカンを加え充分攪拌すること  
 により均一溶液とした。この溶液をスピンコータを用い  
 てガラス基板(コーニング7059)上に塗布し、大気  
 中800℃、30分焼成した。さらに、塗布、焼成工程  
 を繰り返し、膜厚0.2μm、90Ω/□のITO膜を作製  
 した、その後、フォトリソグラフィによりストライプ  
 状の透明電極とした。この上にEB蒸着法によりSiO<sub>2</sub>を  
 0.3μm着膜し、絶縁層とした。さらに、上記ペースト  
 組成物をスピンコートし、大気中、600℃、一時間焼  
 成し、膜厚0.5μmの発光層とした。次に、上記と同様  
 の絶縁層を形成した後、最後にITOと直交するようにマ  
 スクを用いてアルミニウム膜を0.5μm抵抗加熱法で着  
 膜し、二重絶縁層構造を持つ薄膜EL素子を作製した。

【0015】この薄膜EL素子の交差する電極間に1KHz  
 /200Vの短形波を印加したところ450~650nmに発  
 光を示す青白色のEL発光を確認した。

(実施例4~11) 実施例3のペースト組成物中、Biレ  
 ジネートをAlトリイソプロポキシドにかえて、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al ★

★(Yに対するAlのモル比が1モル%)となるように配合  
 し、ペースト組成物を作製した。同様にBiレジネートに  
 かえて、Gaトリイソプロポキシド、トリス(ビバロイル  
 トリフルオロアセトナト)Eu、Dyトリイソプロポキ  
 シド、トリスアセチルアセトナトEr、トリスアセチル  
 アセトナトTm、トリスアセチルアセトナトTb、トリ  
 スアセチルアセトナトCeを用いてそれぞれ実施例4~  
 11までの発光層を形成するためのペースト組成物を作  
 製した。発光層を形成するためのペースト組成物を実施  
 例4~11までのペースト組成物に代えた他は実施例3  
 と同様の方法により薄膜EL素子を作製した。それぞれの  
 薄膜EL素子の交差する電極間に1KHz/200Vの短形波  
 を印加したときの薄膜EL素子の発光特性を表に示す。  
 表中のEL波長は、最大発光輝度を示したときのEL波  
 長である(但し、母体と発光センターの組み合わせによっ  
 ては複数の発光ピークを示すものがある)。

【0016】

【表1】

表1. 薄膜EL素子の発光特性

実施例番号	母体	発光センター	EL波長/nm
4	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	480
5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ga	475
6	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu	612
7	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy	485, 575
8	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er	490, 560
9	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm	460, 590
10	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb	490, 540
11	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce	465

(実施例12~35) 発光層を形成するための母体(E  
 L発光させるための酸化物結晶)、発光センターをそれ  
 ぞれの元素を含有する有機金属化合物から選択し、それ  
 ぞれを実施例1、2もしくは実施例3と同様の方法によ

りペースト組成物とし、これらペースト組成物を用いて  
 実施例1、2もしくは3と同様の方法により薄膜EL素  
 子を作製した。それぞれの薄膜EL素子の交差する電極  
 間に1KHz/200V(もしくは300V)の短形波を印加したとき

の薄膜EL素子の発光特性を表に示す。表中のEL波長 \*【0017】  
は、最大発光輝度を示したときのEL波長である。 \* 【表2】

表2. 薄膜EL素子の発光特性

実施例番号	母 体	発光センター	EL波長/nm
12	VYO <sub>4</sub>	Mn	500~650
13	VYO <sub>4</sub>	Bi	480~680
14	SrV <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Mn	450~680
15	SrV <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Bi	450~680
16	PLZT *1)	Eu	618
17	PLZT *1)	Fe	585
18	Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	Tb	545
19	Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	Tm	455, 580
20	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Tb	545
21	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Tm	460, 580
22	CaWO <sub>4</sub>		590
23	(La, Ca)MnO <sub>3</sub>		585
24	BaMgAl <sub>14</sub> O <sub>23</sub>	Eu	465, 612
25	LaPO <sub>4</sub>	Ce, Tb	590
26	ZnO		450~650
27	ZnO	Mn	525
28	ZnGaO <sub>4</sub>		470
29	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		465
30	SiO <sub>2</sub>	Tm	465, 585
31	SiO <sub>2</sub>	Eu	612
32	MgO	Mn	475
33	CaO	Mn	475, 580
34	SrO	Mn	590
35	BaO	Mn	475, 590

\*1)  $Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}$  X=9, Y=65

(実施例36) 下記組成で絶縁層を形成するためのペースト※でろ過し、ペースト組成物とした。  
ストを作製し、最後に0.5 μmのPTFE製フィルター※

Siレジネート (NEケムキャット製 :Si:9.6wt%)	1.89 g
PBMAの1.0wt%α-テルピネオール溶液	1.26 g
フタル酸ジオクチル	1.89 g
リノール酸	1.89 g
α-テルピネオール	1.89 g

石英ガラスの上にITO がストライプ状に配置されている  
基板上に上記絶縁層形成用ペースト組成物をスピンコート  
し、大気中、800℃、30分間焼成することにより0.  
3 μmの絶縁層を形成した。絶縁層を本実施例のものを  
用いた他は実施例1と同様の方法により薄膜EL素子  
を作製した。

【0018】この薄膜EL素子の交差する電極間に1KHz  
の短形波を印加したところ40V程度から緑色のEL発  
光が認められ、100V程度では実施例1より高輝度の  
発光を示した。また、この薄膜EL素子は、駆動周波数  
を低減しても輝度の変化が少なく、さらに直流駆動によ

40 っても発光することがわかった。

(実施例37) 下記組成で絶縁層を形成するためのゾル  
溶液を作製し、最後に0.5 μmのPTFE製フィルター  
でろ過し、ペースト組成物とした。

テトラエトキシシラン	1.02 g
エタノール	5.17 g
H <sub>2</sub> O	0.59 g
HCl(濃塩酸)	0.27 g

石英ガラスの上にITO がストライプ状に配置されている  
基板上に上記絶縁層形成用ゾル溶液をスピンコートし、大  
気中、800℃、30分間焼成した。塗布、焼成の操作



11

を繰り返すことにより $0.3\ \mu\text{m}$ の絶縁層を形成した。絶縁層を本実施例のものを用いた他は実施例1と同様の方法により薄膜EL素子を作製した。

【0019】このようにして形成した薄膜EL素子は、実施例36の薄膜EL素子とほとんど同様の発光特性を示した。

(実施例38) 実施例1のペーストを用いて石英基板上にスピコートし、大気中、 $800^{\circ}\text{C}$ 、1時間焼成した。この操作を繰り返すことにより $10\ \mu\text{m}$ の発光層を作製した。その後、 $1000^{\circ}\text{C}$ 、3時間熱処理を施し、スパッタリング用のターゲットを作製した。このターゲットを用いてスパッタリングにより発光層を形成した他は、実施例1と同様にして薄膜EL素子を作製した。この薄膜EL素子は、実施例1と同様の発光特性を示した。

(実施例39) 実施例6、9、10のペースト組成物を用い、それぞれのペースト組成物を実施例4と同様の方法により発光層を形成した後、フォトリソグラフィによりストライプ状の発光層を形成した。このプロセスを繰り返すことにより、それぞれの発光層が交互に並んだ構造とした他は実施例4と同様の層構成で薄膜EL素子を作製した。

【0020】この薄膜EL素子の交差する電極間に交流電界を印加することにより、交差する電極間に挟まれた発光層からの赤色、青色、緑色の発光が認められ、この発光色の組み合わせによりフルカラー表示ができた。

(実施例40) 実施例3と同様の方法により薄膜EL素子を形成した後、この上層に赤色、青色、緑色のカラーフィルターを付与することにより、各々の色に相当する発光素子を構築した。また、この発光色を組み合わせる

12

ことによりフルカラー表示が可能な薄膜EL素子が作製できた。

【0021】

【発明の効果】本発明の方法によれば、全工程において高真空を全く用いないプロセスで薄膜EL素子を構成する各層を形成することが可能であり、大幅にコストや工程数の削減をはかれるだけでなく、本質的に化学的安定性の優れる酸化物を発光層、絶縁層に用いることにより、素子の安定駆動、低駆動電圧化、長寿命化が達成できる。また、化学量論性の安定した材料組成とすることや発光層形成後熱処理することによる結晶性の向上などにより従来は低輝度であった酸化物を発光層とする薄膜EL素子の高輝度化を達成した。さらに、発光層、絶縁層の組み合わせによって従来全く知られていなかった酸化物発光層を持つ低電圧での直流駆動を可能とする素子構造を発見するに至った。本発明は、印刷あるいは塗布した後、焼成することにより薄膜EL素子を形成することを特徴とするものであるが、また同様の方法によりスパッタリングのターゲットを作製することが可能である。本発明で得られるスパッタターゲットは、従来の炭酸塩やシュウ酸塩などの粉体から作製するものに比べて化学量論性の安定した、高純度のスパッタターゲットが低コストで作製できる方法である。この方法により作製したスパッタターゲットを用いて薄膜EL素子の発光層を作製すれば、作製法の簡易性がやや劣るものの配向制御された結晶性の高い、また不純物混入が少ない発光層を低温で作製することが可能となり、高性能の薄膜EL素子の作製ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】薄膜EL素子の構成図。

【図1】

